

POWERED BY **Dialog**

OPTICAL INFORMATION RECORDING MEDIUM

Publication Number: 2002-074746 (JP 2002074746 A) , March 15, 2002

Inventors:

- SAKAGAMI YOSHITAKA
- OSADA KENICHI
- YAMADA NOBORU

Applicants

- MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

Application Number: 2000-264977 (JP 2000264977) , September 01, 2000

International Class:

- G11B-007/24

Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To solve the problem that film corrosion is observed in a disk obtained by successively stacking a first dielectric layer 12, a second dielectric layer 13, a recording layer 14, a third dielectric layer 15, a fourth dielectric layer 16 and a reflecting layer 17 on a disk substrate 11 and further disposing a protective layer on the reflecting layer in a close contact state when the disk is put to a high temperature and high humidity test. SOLUTION: (1) A barrier layer 19 containing the nitride, oxide, carbide or oxynitride of an element α (α is at least one element selected from Sn, In, Zr, Si, Cr, Al, Ta, V, Nb, Mo, W, Ti, Mg and Ge) is disposed between the fourth dielectric layer and the reflecting layer. (2) The thickness of the barrier layer containing the element α is adjusted to 1-20 μm . COPYRIGHT: (C)2002,JPO

JAPIO

© 2004 Japan Patent Information Organization. All rights reserved.

Dialog® File Number 347 Accession Number 7206314

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-74746

(P2002-74746A)

(43) 公開日 平成14年3月15日 (2002.3.15)

(51) Int.Cl.⁷

G 1 1 B 7/24

識別記号

5 3 4

F I

G 1 1 B 7/24

テ-マコ-ド*(参考)

5 3 4 M 5 D 0 2 9

5 3 4 K

5 3 4 L

5 3 4 N

5 1 1

5 1 1

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2000-264977(P2000-264977)

(22) 出願日

平成12年9月1日(2000.9.1)

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 坂上 嘉孝

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 長田 憲一

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74) 代理人 100097445

弁理士 岩橋 文雄 (外2名)

最終頁に続く

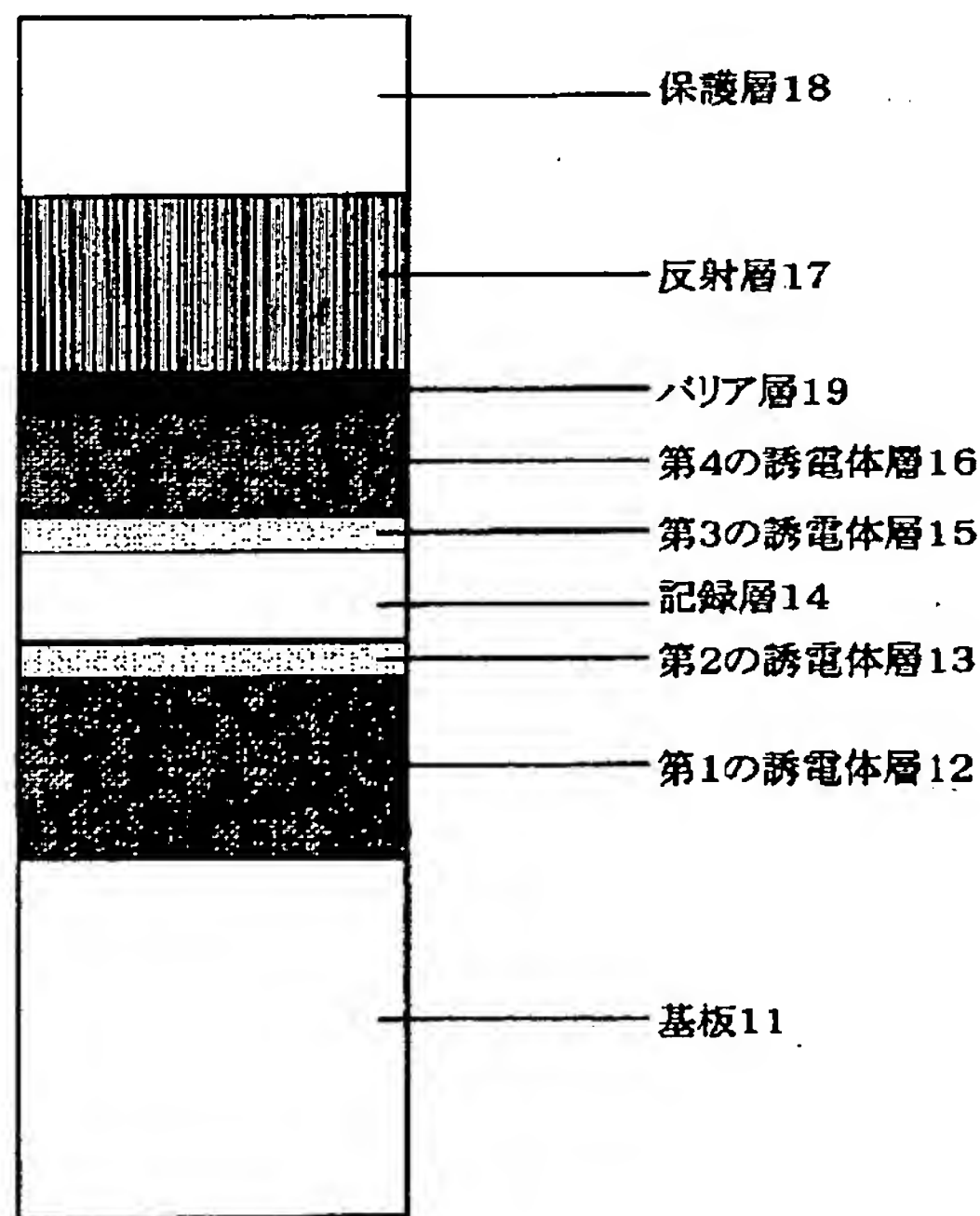
(54) 【発明の名称】 光学的情報記録媒体

(57) 【要約】

【課題】 ディスク基板11上に、第1の誘電体層12、第2の誘電体層13、記録層14、第3の誘電体層15、第4の誘電体層16、反射層17を順次積層し、さらにその上に密着した保護層を設けたディスクにおいて、高温高湿試験に投入すると膜腐食が観察された。

【解決手段】 (1) 誘電体層と反射層間に元素 α (α はSn、In、Zr、Si、Cr、Al、Ta、V、Nb、Mo、W、Ti、Mg、Geのうち少なくとも1元素)の窒化物、あるいは酸化物、あるいは炭化物、あるいは窒酸化物を含むバリア層19を設ける。

(2) 元素 α を含むバリア層厚を1~20 μ mとする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】透明基板上に、エネルギービームの照射によって、アモルファス相と結晶相の間で光学的検出可能な可逆的变化を生ずる記録層と、反射層と、前記記録層と前記反射層の間に位置する誘電体層とを少なくとも設けた相変化光ディスクであって、前記誘電体層と前記反射層間に元素 α (α はSn、In、Zr、Si、Cr、Al、Ta、V、Nb、Mo、W、Ti、Mg、Geのうち少なくとも1元素)の窒化物、あるいは酸化物、あるいは炭化物、あるいは窒酸化物を含むバリア層を設けることを特徴とする光学的情報記録媒体。

【請求項2】記録層がSb、Te、Seのうち少なくとも1種類を含んでいることを特徴とする請求項1記載の光学的情報記録媒体。

【請求項3】反射層の主成分がAgであることを特徴とする請求項1または2記載の光学的情報記録媒体。

【請求項4】誘電体層がSを含んでいることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の光学的情報記録媒体。

【請求項5】バリア層中に少なくともGeを含んでいることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の光学的情報記録媒体。

【請求項6】元素 α を含むバリア層厚が1～20nmであることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の光学的情報記録媒体。

【請求項7】元素 α を含むバリア層厚が1～10nmであることを特徴とする請求項6記載の光学的情報記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、レーザー光線等の光学的手段を用いて情報を高速かつ高密度に記録、再生する光学的情報記録媒体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】レーザー光線を利用して高密度な情報の再生あるいは記録を行う技術は公知であり、主に光ディスクとして実用化されている。

【0003】光ディスクは再生専用型、追記型、書き換え型に大別することができる。再生専用型はコンパクトディスクやレーザーディスク(登録商標)として、また追記型や書き換え型は文書ファイル、データファイル等として実用化されている。書き換え型光ディスクの中には主に、光磁気と相変化型がある。相変化光ディスクは記録層がレーザー光線の照射によってアモルファスと結晶間(あるいは結晶とさらに異なる構造の結晶間)で可逆的に状態変化を起こすことを利用する。これは、レーザー光照射により薄膜の屈折率あるいは消衰係数のうち少なくともいずれか一つが変化して記録を行い、この部分で透過光あるいは反射光の振幅が変化し、その結果検出系に至る透過光量あるいは反射光量が変化することを検

出して信号を再生する。

【0004】相変化光ディスクには基板上に誘電体層、記録層、反射層、保護層を有した構成のものが一般的である。そのディスク構成の一例としては、基板上に第一の誘電体層、記録層、第二の誘電体層、そして反射層、保護層を順に積層したものがある。

【0005】誘電体層としては SiO_2 、 SiO 、 TiO_2 、 MgO 、 Ta_2O_5 、 Al_2O_3 、 GeO_2 、 SiC 、 ZnS 、 ZnSe 、 ZnTe 、 PbS や、 Ge_3N_4 、 Si_3N_4 、 SbN 、 BN 、 AlN 等のような窒化物を主成分としたあるいはこれらの混合物が使える。

【0006】ここで、誘電体層の役割について少し述べることにする。この層の役割は、例えば、記録層を外部からの機械的なダメージから保護する役割、多重反射による干渉効果を利用して光学的変化を強調する役割、外気からの影響を遮断し化学的な変化を防止する役割、信号の繰り返し記録の場合に起きる基板表面の荒れや記録層の熱的ダメージを低減する役割等がある。

【0007】また、特開平09-834298号(WO 97/34298号)公報に示されている上記誘電体層と記録層の間にGeONやGeN誘電体層を設け、サイクル特性を向上させた構成の光ディスクもある。

【0008】基板の材質は、ガラス、石英、ポリカーボネート、あるいは、ポリメチルメタクリレートを使用できる。また基板は平滑な平板でも表面にトラッキングガイド用の溝状の凸凹があってもよい。この凸凹の内、情報の記録再生を行うレーザー光の入射側から見た場合、遠くにある部分すなわち、ディスク基板の凸部がランド、近くにある部分すなわちディスク基板の凹部がグルーブと呼ばれる。

【0009】保護層としては樹脂を溶剤に溶かして塗布・乾燥したものや樹脂板を接着剤で接着したもの等が使える。

【0010】記録層、誘電体層、反射層は真空蒸着、またはスパッタリングなどの方法で、透明基板の上に形成する。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】我々は、図2に示す構成のディスクを作製した。この構成は、青色レーザー光の波長領域(300～500nm)での記録再生特性に優れ、多数回サイクル後にも信号劣化の小さいことを目標として開発したものである。すなわち、ディスク基板11上に、第1の誘電体層12、第2の誘電体層13、記録層14、第3の誘電体層15、第4の誘電体層16、反射層17を順次積層し、さらにその上に密着した保護層18を設けた構成である。この場合、第1、第3の誘電体層としては、 $\text{ZnS}:80\text{mol}\%-\text{SiO}_2:20\text{mol}\%$ を、第2、第3の誘電体層としては、 $\text{Ge}:50\text{at}\%-\text{N}:50\text{at}\%$ を、記録層としては GeSbTe 系組成のものを、反射層としては、Ag系材料を

それぞれ用いた。

【0012】図2に示すディスク構成に至るまでに、種々の反射層材料を検討した。反射層材料決定にあたっては、2つのポイントから選定した。1つめは、ディスク構成での記録層のアモルファス状態と結晶状態の反射率差を大きくし信号振幅を大きくするために、青色レーザー光での波長における反射層の光学定数からAg系やAl系材料が選ばれた。さらに、記録層の放熱速度を速くする必要があり、Al系より熱伝導率の高いAg系材料が選ばれ、これら2つのポイントから判断して反射層材料としてAg系材料が最も適していた。

【0013】また、第1、第4の誘電体層の材料としてZnS:80mol%-SiO₂:20mol%を用いた理由は、前述の誘電体層としての役割のすべてを満足するという点や、例えばTaの酸化物誘電体層で起こる耐侯性試験後に膜剥離が生じるということもなく最も適していたためである。さらに、記録層材料として用いたGeSbTe系組成を用いた理由は、ディスク構成での記録層のアモルファス状態と結晶状態の反射率差に大きな影響を与える光学定数の変化が、青色レーザー光の波長域においても適していたためである。

【0014】このディスクや、基板上への積層順を逆にし、反射層、第4の誘電体層、第3の誘電体層、記録層、第2の誘電体層、第1の誘電体層、保護層の順に積層し、保護層側からレーザー光を照射する構成のディスクを、通常のライフ試験条件である90℃80%100hrの環境化に放置し、その後、光学顕微鏡により膜の腐食を観察した。その結果、上記構成のディスクでは、透過光で見た場合、白色の直径0.1mmほどの腐食が多数生じていた。この腐食部位では、反射層であるAgが変質していると推測される。さらに種々の検討を重ねた結果、このAgの腐食は、第4の誘電体層中に含まれるSと、記録層中に含まれるTe、Sb等が関与し、これらの元素の何らかの化学変化によるものであることが分かった。しかし、先に述べたが、これらのAg腐食の原因物質のどれもが他の特性の点からは最も優れており、どの1つの元素を除くことができない。

【0015】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、(1)誘電体層と反射層間に元素α(αはSn、In、Zr、Si、Cr、Al、Ta、V、Nb、Mo、W、Ti、Mg、Geのうち少なくとも1元素)の窒化物、あるいは酸化物、あるいは炭化物、あるいは窒酸化物のバリア層を設ける。(2)元素αを含むバリア層厚を1~20μmとする。

【0016】誘電体層と反射層間に元素αの窒化物、あるいは酸化物、あるいは炭化物、あるいは窒酸化物のバリア層を設けることで、耐食性に優れた信頼性の高い光ディスクを提供することが可能になる。

【0017】

【発明の実施の形態】以下、図面を用いて本発明を説明する。図1を用いて本実施の形態で用いたディスクの構造について説明する。誘電体層、記録層、反射層は通常のスバッタリングの薄膜形成方法で、透明樹脂ディスク基板11上に形成する。ディスク基板11上に、第1の誘電体層12、第2の誘電体層13、記録層14、第3の誘電体層15、第4の誘電体層16、バリア層19、反射層17を順次設ける。さらにその上に密着した保護層18を設ける場合もある。

【0018】基板11の材質は、ポリカーボネート、あるいは、ポリメチルメタクリレート等の樹脂基板を使用できるが本実施の形態ではポリカーボネート基板を用いた。また、ディスク基板は表面にトラッキング用の溝状の凸凹があるものを用いた。

【0019】保護層18としては、樹脂を溶剤に溶かして塗布・乾燥したものや、樹脂板を接着剤で接着したもの等が使える。

【0020】記録層14に用いる記録層材料としては、アモルファス・結晶間の相変化をするカルコゲン合金がよく知られており、例えばSbTe系、GeSbTe系、GeSbTeSe系、GeSbTePd系、TeGeSnAu系、AgSbTe系、GeTe系、GaSb系、InSe系、InSb系、InSbTe系、InSbSe系、InSbTeAg系等、例えば上記系統の組成の相変化特性または光学特性に影響を及ぼさない範囲で他の元素を含む組成が一般には使えるが、本実施の形態では、GeSbTe系組成のものについて詳細なデータを述べる。

【0021】誘電体層12、16としてはSiO₂、SiO、TiO₂、MgO、Ta₂O₅、Al₂O₃、GeO₂、SiC、ZnS、ZnSe、ZnTe、PbSや、Ge₃N₄、Si₃N₄、SbN、BN、AlN等のような窒化物を主成分とするもの等あるいはこれらの混合物が一般には使えるが、本実施の形態では、第1および第4の誘電体層をZnSとSiO₂の混合物を用いた。その組成はZnS:80mol%-SiO₂:20mol%のものを用いた。

【0022】誘電体層13、15としては主材料としてGe元素、Si元素のうち少なくとも1種類とN元素を含めば良く、例えば、Ge-N-O、Ge-Si-N-O等のように他の元素や他の元素を複数個、含有しても良い。他の元素の例としては、例えば、Al、B、Ba、Bi、C、Ca、Ce、Cr、Dy、Eu、Ga、H、In、K、La、Mn、Nb、Ni、O、Pb、Pd、S、Si、Sn、Ta、Ti、V、W、Yb、Zn、Zr等が挙げられる。本実施の形態では、第2および第3の誘電体層としてGe-Nを用いた。その組成は、Ge:50at%-N:50at%のものを用いた。

【0023】反射層17としてはAu、Al、Cu、C

r、Ni、Ti、Ag等の金属材料を主成分とした材料、あるいはこれらの混合物、さらには所定の波長における反射率の大きな誘電体多層膜等が一般には使えるが、本実施の形態ではAg反射層を用いた。

【0024】バリア層19としてはSn、In、Zr、Si、Cr、Al、Ta、V、Nb、Mo、W、Ti、Mg、Ge、あるいはこれらの元素を主成分とした窒化物、酸化物、窒酸化物、炭化物が使える。さらに上記元素を複数個含有しても良い。本実施の形態では、バリア層19としてGe-Cr-Nを用いた。GeとCrの組成比は7:3のものをを用いた。

【0025】以下、具体的実施の形態をもって本発明をさらに詳細に説明する。

【0026】(実施の形態1)バリア層を図2に示すようなディスク構成において、種々の層と層の間に設けた場合について、高温高湿試験後の腐食観察結果について述べる。

【0027】本実施の形態で用いたディスク構成は、0.34ミクロン毎にグループとランドが交互に形成されたφ120mmのポリカーボネート製信号記録用トラックを持つ基板を用いた。

* -

バリア層を設けた位置

(1) バリア層なし

(2) 基板11と第1の誘電体層12の間

(3) 第1の誘電体層12と第2の誘電体層13の間

(4) 第2の誘電体層13と記録層14の間

(5) 記録層14と第3の誘電体層15の間

(6) 第3の誘電体層15と第4の誘電体層16の間

(7) 第4の誘電体層16と反射層17の間

(8) 反射層17の上

腐食観察結果

腐食有り

腐食有り

腐食有り

腐食有り

腐食有り

腐食有り

腐食無し

腐食有り

【0035】(表1)より、バリア層がない場合や、バリア層が第4の誘電体層16と反射層17の間になく場合には、腐食が観察された。一方、本発明のようにバリア層が第4の誘電体層16と反射層17の間に設けた場合には、腐食がなかった。以上のように、誘電体層と反射層の間にGeCrNバリア層を設けることで、Ag腐食のないディスクが得られた。

【0036】この腐食のメカニズムとしては、Sと記録層元素(Te、Sb)の両方がAgの腐食には必要であることが別の実験より明確になっている。本発明のように、バリア層を第4の誘電体層16と反射層17の間に設けることで、腐食に対して効果があるが、その効果の理由としては以下のように考えている。

【0037】本実施の形態より、腐食に対して効果のあるのは、バリア層が第4の誘電体層16(Sを含む)と反射層17の間に設けた場合のみであり、例えば、第3の誘電体層15と第4の誘電体層16の間にバリア層を設けても腐食は発生する。これらの結果から、Sはバリ

50

*【0028】ディスク基板上に第1の誘電体層としてZnS-SiO₂混合膜を厚さ100μmスパッタリングにより形成した。

【0029】記録層組成は、Ge:Sb:Te=21.5:24.7:53.8の原子%比とし、12μmスパッタリングにより形成した。

【0030】第2、第3の誘電体層としてGeN膜を厚さ5μm形成した。

【0031】第4の誘電体層としてZnS-SiO₂膜を厚さ50μm形成した。

【0032】反射層はAg膜を100μmスパッタリングにより成膜を行った。そしてその上にポリカーボネートの保護層を設けた。

【0033】また、バリア層としてGeCrNを5μmスパッタリングにより以下の(表1)に示す層と層の間に形成した。これら8種類のディスクを90℃80%100Hrの条件で耐候性試験を行い、腐食を光学顕微鏡で観察した。

【0034】

【表1】

ア層中を耐湿試験中に移動できない。あるいは、第4の誘電体層16上にバリア層を成膜する場合、第4の誘電体層16中に存在する結合していないフリーのSは、バリア層成膜中にバリア層の最表面に移動しないのではないかと考えられる。すなわち、SとAgは接することができない。

【0038】一方、記録層元素(Te、Sb)は、第3の誘電体層15中、第4の誘電体層16中およびバリア層中を耐湿試験中に移動できる。あるいは、第3の誘電体層15や第4の誘電体層16およびバリア層を成膜中にその最表面に移動することができる。すなわち、Agと接することができる。そのため、第3の誘電体層15と第4の誘電体層16の間にバリア層を設けた場合には、AgとSと記録層元素の全てが接することができ、Agが腐食する。

【0039】一方、バリア層を第4の誘電体層16と反射層17の間に設けることでAgと記録層元素(Te、Sb)は接することができるが、SがAgや記録層元素

と接することができず、腐食しないのではないかと考えている。しかし、Ag腐食において、Sや記録層元素とAgとの間でどのような反応が起きているのかを含めて、メカニズムは明確になっていない。

【0040】なお、記録層として、GeSbTe系の組成のものについて述べたが、Sb、Te、Se元素を少なくとも1種類含む他の組成の記録層を用いた場合にも、同様の結果が得られた。

【0041】なお、本実施の形態では、バリア層として、GeCrN層を用いた場合について述べたが、Sn、In、Zr、Si、Cr、Al、Ta、V、Nb、Mo、W、Ti、Mg、Ge、元素を主成分とした窒化物、酸化物、窒酸化物、炭化物を用いた場合にも、同様の結果が得られた。

【0042】なお、基板上への積層順を逆にし、反射層、第4の誘電体層、第3の誘電体層、記録層、第2の誘電体層、第1の誘電体層、保護層の順に積層し、保護層側からレーザー光を照射する構成のディスクにおいても同様の実験を行った結果、反射層と第4の誘電体層の間にバリア層を設けた場合のみ、Ag腐食のない結果が得られた。

【0043】（実施の形態2）図1に示すようなディスク構成において、バリア層厚を0～30μm変化させた場合について、高温高湿試験後の腐食、膜の割れの観察結果および、記録再生特性結果について述べる。

【0044】本実施の形態で用いたディスク構成は、実*

バリア層厚	C/N比	腐食結果	膜の割れ結果（100H）
1) 0nm	53dB	腐食有り	なし
2) 1nm	53dB	腐食無し	なし
3) 5nm	53dB	腐食無し	なし
4) 10nm	52dB	腐食無し	なし
5) 20nm	52dB	腐食無し	なし
6) 30nm	51dB	腐食無し	あり

【0047】（表2）より、バリア層厚に関わらず、C/N比は50dB以上と良好であった。また、バリア層がない場合は腐食が観察された。しかし、バリア層が1μm以上設けられると腐食は観察されなかった。さらに、バリア層が0～20μmの場合にはバリア層であるGeCrN膜の割れも観察されなかった。しかし、バリア層が30μmの場合には、バリア層であるGeCrN膜の割れが観察された。さらに90℃80%の耐侯性試験をプラス100H行ったところ、バリア層厚20μmのサンプルもバリア層であるGeCrN膜の割れが生じた。バリア層が厚い場合には、膜応力が大きくなり膜の割れが生じやすくなったためではないかと考えているが理由は明確ではない。耐侯性試験については90℃80%の場合、100Hの試験にクリアすれば商品としては充分であると考えるが、さらなる信頼性を追求した場合

* 施の形態1と同じものを用いた。バリア層としてGeCrNを0～30μmスパッタリングにより第4の誘電体層と反射層の間に設けた。ただしその場合、GeCrNバリア層の光学長（実際の長さ×屈折率の積）と第4の誘電体層の光学長をプラスした厚みが、常にGeCrNバリア層厚が0μmの場合の第4の誘電体層の光学長と等しい厚みになるように、第4の誘電体層厚を変化させた。これは、第4の誘電体層の膜厚補正をしないままバリア層厚を厚くすることで、ディスク構成での反射率が変化し、記録再生特性に影響がでないようにするために行った。

【0045】これら6種類のディスクを90℃80%100Hrの条件で耐侯性試験を行い、腐食および膜の割れを光学顕微鏡で観察した。また、耐侯性試験前に記録再生特性評価を行った。この記録再生特性評価方法について述べる。この光ディスクに信号を記録、再生するのに用いたレーザーの波長は400μm、開口数0.65のものを用いた。また、信号方式は（8-16）変調方式、線速8.6m/sで最短マーク長（3Tマーク）0.26ミクロンのマークを適正なレーザー光パワーでグループ部に記録し、このC/N比を測定した。ここで、C/N比については、50dB以上得られた場合を良好とした。（表2）にバリア層厚と記録再生特性および腐食、膜の割れ観察結果を示す。

【0046】

【表2】

には、200Hの試験にクリアすることが望まれる。

【0048】以上のように、誘電体層と反射層の間にGeCrNバリア層を1～20μm設けることで、Agの腐食、膜の割れのないかつ記録再生特性の良好なディスクが得られた。さらなる信頼性向上のためには、GeCrNバリア層厚としては1～10μmが望ましい。

【0049】なお、本実施の形態では、記録層として、GeSbTe系の組成のものについて述べたが、Sb、Te、Se元素を少なくとも1種類含む他の組成の記録層を用いた場合にも、同様の結果が得られた。

【0050】なお、本実施の形態では、バリア層として、GeCrN層を用いた場合について述べたが、Sn、In、Zr、Si、Cr、Al、Ta、V、Nb、Mo、W、Ti、Mg、Ge、元素を主成分とした窒化物、酸化物、窒酸化物、炭化物を用いた場合にも、同様の結果

が得られた。

【0051】

【発明の効果】誘電体層と反射層間に元素 α の窒化物、あるいは酸化物、あるいは炭化物、あるいは窒酸化物のバリア層を設けることで、耐食性に優れた信頼性の高い光ディスクを提供することが可能になる。

【図面の簡単な説明】

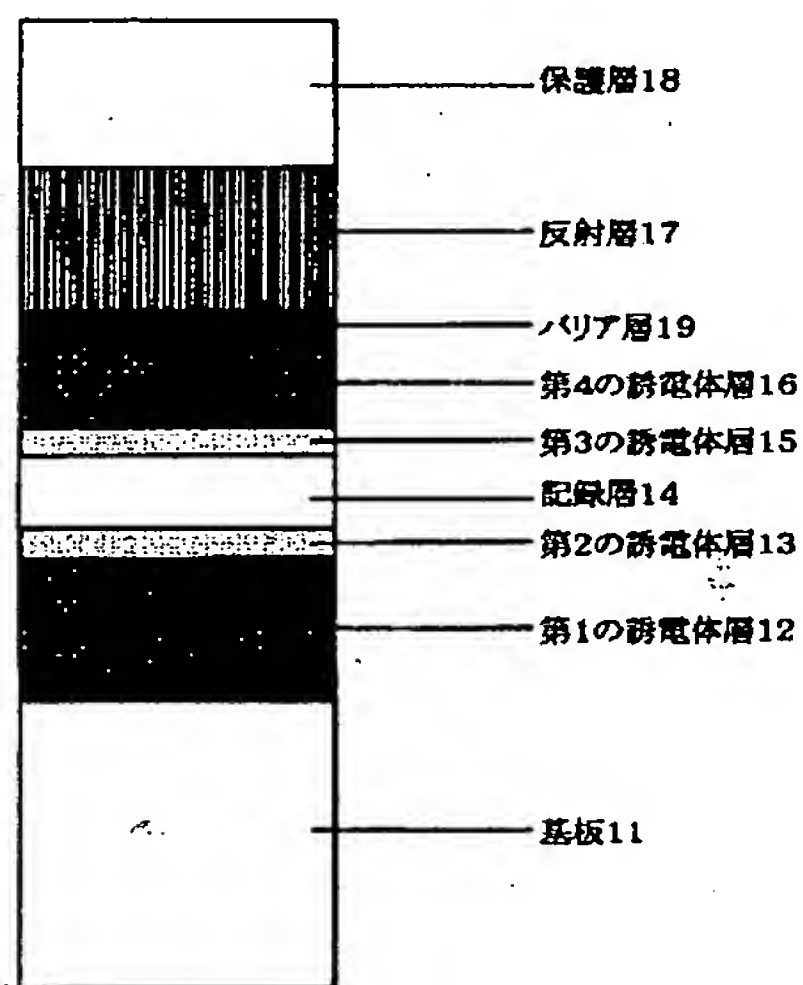
【図1】本発明の実施の形態に用いた光ディスクの構造図

【図2】本発明の実施の形態に用いた光ディスクの構造図

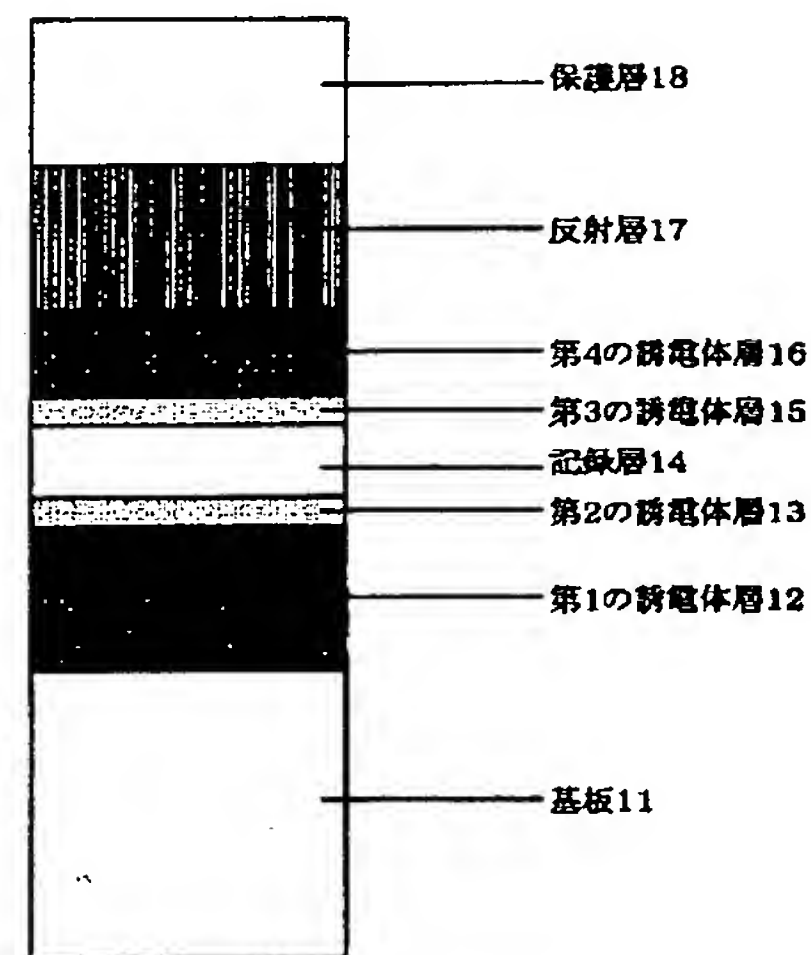
*【符号の説明】

- 11 ディスク基板
- 12 第1の誘電体層
- 13 第2の誘電体層
- 14 記録層
- 15 第3の誘電体層
- 16 第4の誘電体層
- 17 反射層
- 18 保護層
- 19 バリア層

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.

G11B 7/24

識別記号

535

538

F I

G11B 7/24

ターム (参考)

535G

535H

538E

(72)発明者 山田 昇

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

F ターム (参考) 5D029 JA01 LA14 LA15 LA16 LA17

LB03 LB07 LB11 LC21 MA13